

复合相变材料导热增强研究进展

冯思雨¹, 马伟杰¹, 任 晋¹, 张 恒^{2*}, 樊冬婍^{1*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²梦百合家居科技股份有限公司, 江苏 如皋

收稿日期: 2024年11月1日; 录用日期: 2025年2月19日; 发布日期: 2025年2月28日

摘 要

基于相变材料的热能储存系统被认为是提高能源效率和可持续性的最有效方法之一, 近年来备受关注。由于相变材料储放热速率低, 导热系数小, 极大的限制了其实际应用。目前常用复合手段增强体系的导热性能, 如插入翅片, 引入高导热填料等。本文综述了国内外复合相变材料导热性能方面的研究进展, 分类归纳了提高复合相变材料热导率的方法和导热增强机理, 并对复合相变材料导热性能增强研究的挑战和前景进行了展望。

关键词

复合相变材料, 导热系数, 热能存储

Research Progress on Thermal Conductivity Enhancement of Composite Phase Change Materials

Siyu Feng¹, Weijie Ma¹, Jin Ren¹, Heng Zhang^{2*}, Dongli Fan^{1*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Healthcare Co., Ltd., Rugao Jiangsu

Received: Nov. 1st, 2024; accepted: Feb. 19th, 2025; published: Feb. 28th, 2025

Abstract

Thermal energy storage systems based on phase change materials (PCMs) are considered to be one of the most effective approaches for improving energy efficiency and sustainability, and have attracted significant attention in recent years. However, their practical application is greatly limited due to

*通讯作者。

文章引用: 冯思雨, 马伟杰, 任晋, 张恒, 樊冬婍. 复合相变材料导热增强研究进展[J]. 物理化学进展, 2025, 14(1): 107-126. DOI: 10.12677/japc.2025.141011

the low heat storage and release rate as well as the small thermal conductivity of PCMs. Currently, composite methods such as the addition of fins and high thermal conductivity fillers are commonly employed to enhance the thermal conductivity of these systems. In this review, the research progress on thermal conductivity of composite phase change materials at home and abroad is presented, and the methods and mechanisms of improving thermal conductivity of composite phase change materials are classified and summarized. Finally, the main challenges and outlooks of composite phase change materials were outlined.

Keywords

Composite Phase Change Materials, Thermal Conductivity, Thermal Energy Storage

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

能源是促进世界各国科技进步和经济发展的战略资源。近年来，各国对能源需求的不断增加导致化石类能源趋于枯竭；同时，由于大量化石燃料的燃烧排放出的二氧化碳导致了全球气候变暖日益加剧[1][2]，迫使人们寻求新的、环境友好和可循环再生型的能源以代替传统的化石能源。然而，可再生能源(特别是太阳能和风能)的间歇性限制了其实际应用，这要求在能源系统中使用强大、可靠和高效的存储单元。科学家们利用各种先进技术设计了一系列的混合能源系统。热能存储系统 TES (Thermal Energy Storage) 可以减少可再生资源对碳基燃料的依赖，缓解全球变暖问题。能源过剩时，多余的热量通过 TES 技术储存并在需要时释放热量。科学研究正面临着减缓全球变暖和整合可再生能源的严峻挑战，对于如何深度、高效构建 TES 已成为近年来科学研究的重大热点。

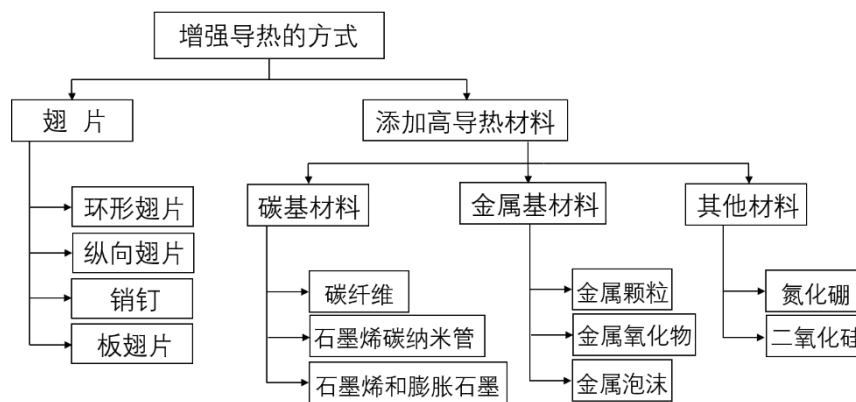


Figure 1. Ways to increase thermal conductivity

图 1. 提高热导率的方式

目前储热技术总体分为三种，分别为潜热储热技术、显热储热技术、反应储热技术。其中潜热储能[3]-[5]即相变储热技术，依靠相变过程中能量的吸收和释放来实现。潜热储热技术有着诸多优点，比如具有高储热密度、可实现接近恒温的热存储与释放[6]、能量密度高制备工艺比较简单、成本低廉。而且在三种储热技术中，相变储热技术是最有可能在未来短期内实现工业化应用的储热技术。在这种情况下，

相变材料 PCMs (Phase Change Materials) 逐渐成为储热技术领域研究热点。PCMs 的潜热储能已应用于太阳能热存储、节能建筑、智能穿戴、光热除霜、军事热隐身等多个领域。可供选择的 PCMs 种类繁多。然而, 传统的 PCMs 有着一些缺陷, 比如相分离、低热传导率、过冷、泄漏等。PCMs 主要包括有机材料、无机材料和共晶材料, 前者包括石蜡、脂肪酸和多元醇, 后者则包括水合盐、熔融盐以及金属或合金材料。能量密度和功率密度决定 PCMs 的潜热储能系统的有效性。能量密度主要受 PCMs 相变焓影响, 功率密度取决于 PCMs 与工作流体间的热传递, 热传导在传热中占主导并决定 TES 系统储放热功率密度。非金属 PCMs 导热率低, 难以满足高功率密度要求, 增强其导热性是解决实际应用关键问题。针对上述问题, 目前解决方法有, 插入翅片[7]-[9]和在 PCMs 中引入高导热填料[10]-[14]构建连续传热途径。本文将从翅片和高导热材料添加角度详细讨论增强导热的方式(图 1), 旨在为进一步增强 PCMs 导热提供更深层次的理解与参考, 并对其未来发展进行展望。

2. 翅片

PCMs 在多种传统规则容器中, 如矩形、圆柱形、球形和环形, 展现出标准的热特性[15]-[19]。先前已有研究探讨了 PCMs 在梯形、三角形、椭圆形及半圆形等不规则容器中的相变过程[20]-[26]。因其易于制造且应用广泛而备受关注, 例如在太阳能储能系统中[27], 环形容器(即 PCMs 位于内管与外壳之间的环状空间)。相变过程本身具有自限性, 且在储放热过程中固体-液体界面的阻力会不断增加[16], 阻碍了 PCMs 的应用。自然对流传热容易导致容器顶部的 PCMs 过热, 而底部则是由导热和低熔点效应主导。因此对于 PCMs 环形容器而言, 引入翅片和外部场可以在不改变 PCMs 介质的情况下提高系统整体的热传递性能。翅片被视为一种被动增强技术, 因为它们专注于几何或表面修改; 而外部场则属于主动技术, 需要额外功率[17]。

翅片与 PCMs 之间的热相互作用不仅包括对流传热, 还涵盖重力效应、熔化区域内自由对流、多重相变前沿及温度依赖特性[28]。增加翅片体积将减少 PCMs 的总体积, 从而影响其存储容量。目前环形和纵向翅片是最常见的研究对象, 其次是较新颖的泡沫和针形翅片[29]。

环形、螺旋形或圆形翅片可被定义为垂直于流动方向并沿支撑管横截面附着的圆盘。纵向或径向翅片则沿支撑管外表面轴向延伸, 与流动轴平行。这两种类型的翅片均为壳管式换热器中常见的附件。当高温流体单向流动时, 翅片还能够提供额外的热阻, 因此许多研究者关注在中心轴向上改变翅片的直径和长度[30] [31]。图 2 展示了壳管式换热器中环形与纵向翅片的基本设计[32]。

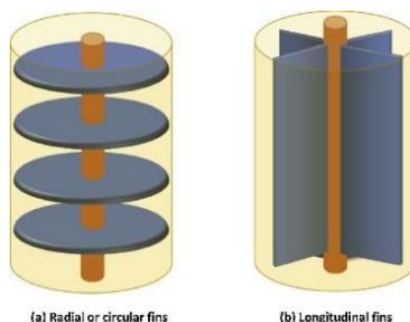


Figure 2. Types of fins used in Shell and tube type heat exchanger [32]

图 2. 管壳式换热器中环形与纵向翅片的示意图[32]

2.1. 环形翅片和纵向翅片

在环形翅片的研究中, Shank 等人[31]制造了铜制翅片, 并发现随着翅片数量的增加、进口高温导热

流体温度的提升以及流速的加大, 储热/放热时间显著缩短。如图 3a) 与图 3b) 所示 Tiari 等人[30]使用石蜡(RT-55)作为相变材料, 研究了锥形几何结构的环形翅片。由于热量从储能系统的一侧产生, 因此向中心方向直径较大的配置能够更有效地分散系统内的热量。此外, 由于表面积的增加, 相比于翅片数量, 翅片厚度被证明相对不重要。如图 3c) 与图 3d) 所示 Sanchouli 等人[33]设计了一种由直条和圆形条组成的新型环形翅片网格, 并将其性能与传统板状环形翅片进行了比较。在具有相似体积条件下, 该网格状环形翅片能够在圆柱形储能系统横截面上覆盖更广泛区域, 从而提供最佳的与 PCMs 接触面积。同时, 应控制翅片间距以优化相对热边界层。

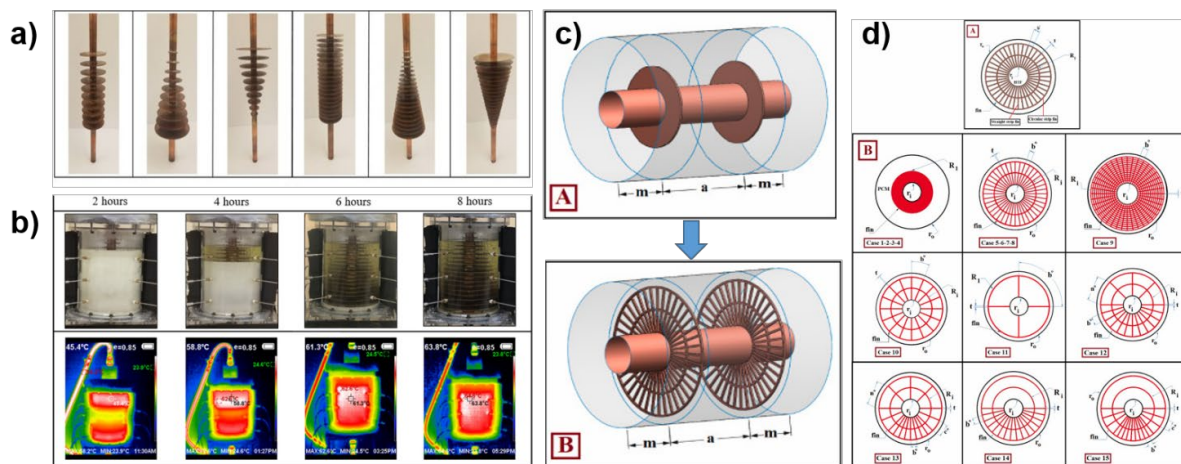


Figure 3. a) Design of various fin configurations and b) temporal evolution of charging process [30]; c) conventional annular fin and grid annular fin and d) grid annular fins components case studies [33]

图 3. a)各种翅片配置设计和 b)装置 2b 储热过程[30]; c)常规环形翅片网格环形翅片示意图; d)网格环形翅片组件及其余案例研究的圆形截面[33]

环形翅片的制造更为简便且成本较低, 但两种翅片在性能上存在显著差异。Tiari 等[34]在一个垂直圆柱形 TES 单元中, 采用铜材质制作了环形翅片与纵向翅片, 如图 4a)所示。在各个配置中, 翅片的体积保持一致。基准实验未使用任何翅片, 其充电和放电时间分别为 48 小时和 42.5 小时。配备八个纵向翅片后在储放热时间上分别实现了 86.6%与 70%的显著缩短。尽管环形翅片在横向散热性能方面表现优越, 但纵向翅片有助于增强热能在整个 TES 单元中的渗透性。如图 4b)与图 4c)所示, Liu 等[35]发现, 在 PCMs 熔化的早期阶段, 纵向翅片表现出更佳的效果, 而在后期阶段, 则是环形翅片占据优势。从进气区域开始, 传导作用为主导, 而对流效应逐渐增强。当熔化发生时, 在环形模型中液态 PCMs 形成漩涡, 而其他模型仅产生小规模漩涡。纵向鳍的阻碍限制了液态 PCMs 的流动, 从而降低了大面积表面热交换的效率。而环形模型则引入了更高的对流速率, 使得其熔化时间比其他模型快 13.7%。Dhaidan 等人[36]也将环形、纵向及其穿孔对应物作为热路径进行比较。尽管所有类型的翅片均有效地将熔化时间缩短超过 60%, 但圆形穿孔翅片在性能上优于其他类型, 提高幅度达到 70%, 穿孔设计促进了自然对流运动。

为了改善 PCMs-TES 系统较差的热性能, 包括纵翅片和圆翅片在内, 目前已有多种翅片类型被应用。研究表明, 翅片的使用改善了 PCMs 热性能差的特性。Agyenim [37]进行了四项实验, 研究了三种传热技术加速 PCMs 在管壳式换热器(STHX)中的熔化过程。技术包括使用: 纵翅片、圆翅片和多管系统。结果表明, 与其他情况相比, 多管体系在熔融过程中获得了最好的性能。Sciacovelli 等[38]通过数值研究了通过引入异形翅片来改善 STHX 中 PCMs 的热性能。研究了单 y 翼和双 y 翼分岔对 y 翼外形的优化设计, 以及分岔角度的影响。

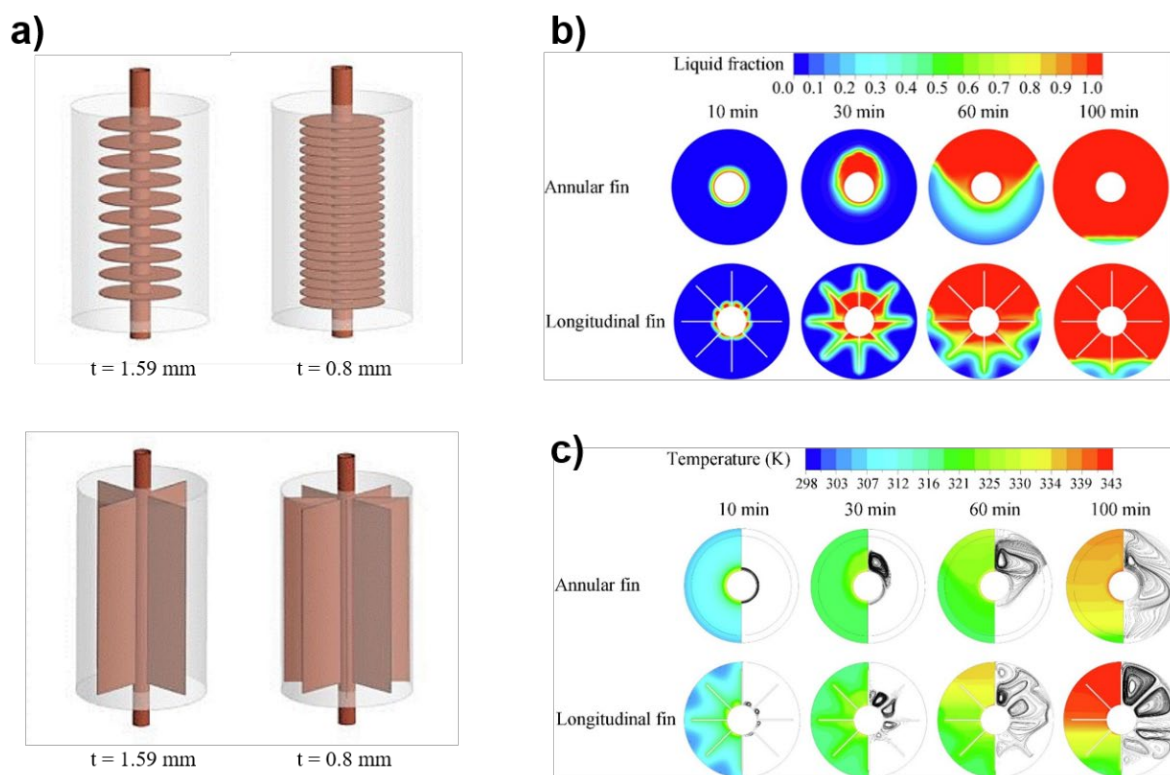


Figure 4. a) Various fin configurations with thickness and fin design [34]; b) liquid fraction contours of the annular model and longitudinal model in the middle section and c) streamlines and temperature contours and of annular model and longitudinal model [35]

图 4. a)垂直圆柱形 TES 装置的翅片结构[34]; b)中间截面环形模型和纵向模型的液相分量轮廓与 c)环形模型和纵向模型的流线和等温度线[35]

Al-Mudhafar 等[39]采用数值模拟方法评估了翅片配置对环形热储单元中 PCMs 充电过程的影响。研究了六种不同形状的纵向翅片(包括传统纵向翅片、T 型翅片和树形翅片)对设备性能提升的作用,如图 5c 所示,并将这三种形状的结果与无翅片情况进行了比较。结论表明,与传统纵向和树形翅片相比,采用相同的材料时添加 T 型翅片可显著提高熔化速度,使熔化时间缩短 33%。

2.2. 销钉和板翅片

针状和板状翅片在电子设备、航空器、太阳能蒸馏器以及交通与医学等领域的高热组件散热中得到了广泛应用。针状和板状翅片并非单一的管状分离结构,而是垂直于基底表面的扩展面,以增加有效表面积。Xu 等人[40]比较了基于十二烷的针状翅片热沉(PFHS)与空热沉(EHS)的熔化轮廓,如图 6a)和图 6b)所示。在超重力条件下施加大热通量时,针状翅片能够缩短熔化时间,有效冷却航空器。同时,增强超重力也会提高熔化 PCMs 液位的陡度,从而导致热壁上出现无 PCMs 区域。这可能引发过热损坏,因此需要在更广泛的超重力、热通量及材料条件下进行进一步研究以寻求解决方案。接下来, Jaworski[41]通过数值模拟开发了一种新型管翅式散热器,用于电子冷却应用中的散热,如图 6c)所示。由于该管翅式散热器具有较高的传热表面积及特定气流模式,因此能够有效地降低微芯片温度至 50°C 以下。在仅使用少量 PCMs 的情况下,该散热器成功避免了微处理器过热问题。

此外, Kateshia 等[42]将棕榈酸作为相变组分,并结合其在太阳能蒸馏器中的针翅,以提升吸收性能。在 PCMs 中添加高导热针翅显著提高了其导热性。研究表明,在相同热负荷条件下,采用 PCMs 填充的

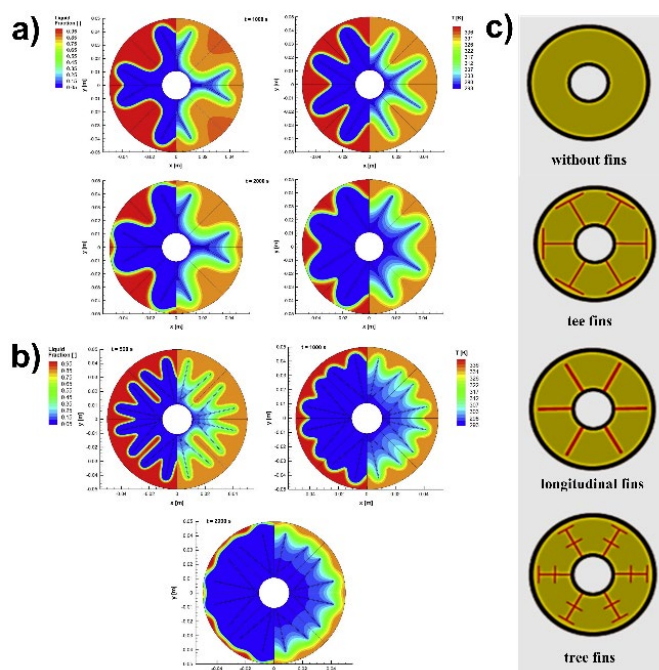


Figure 5. a) Temperature and liquid fraction distributions. (Left) Initial design. (Right) Optimal design and b) temperature and liquid fraction distributions for the optimal fin with two bifurcations [38]; c) The computational domains for the various heat exchangers with different fin configurations [39]

图 5. a) 单分叉纵向模型的液相分量轮廓和 b) 双分叉纵向模型的液相分量轮廓不同翅片配置的各类换热器计算域示意 [38]; c) 四种纵向翅片: 无翅片、T 型翅片、纵向翅片、树形翅片 [39]

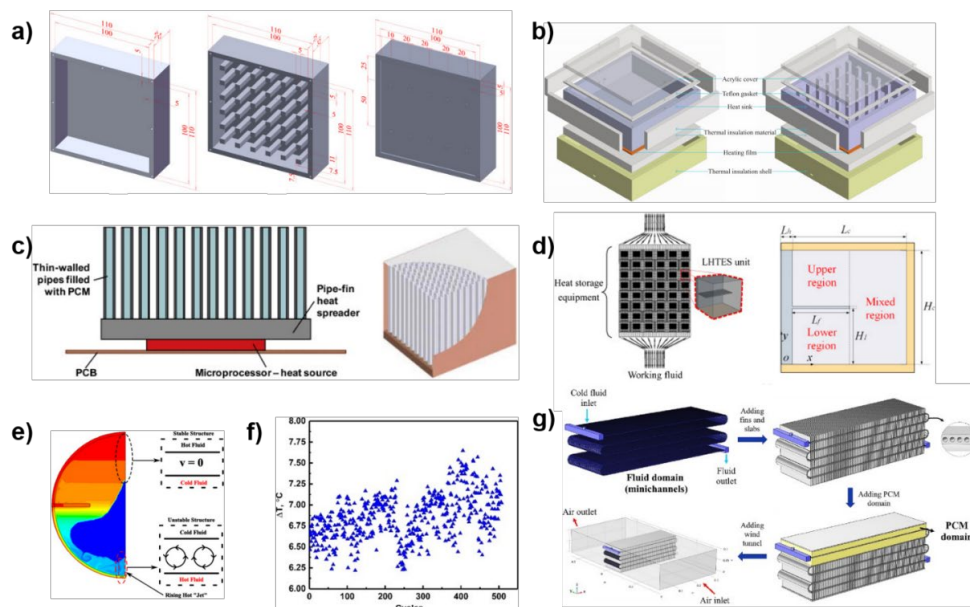


Figure 6. a) Configuration of the heat sinks and b) assembly of the heat sinks [40]; c) heat spreader for electronics cooling with pipe-fins filled with PCM [41]; d) numerical model: LHTES unit with a single fin and two-dimensional diagram [44]; e) thermally stable and unstable layers areas in spherical capsule [43]; f) sub-cooling of $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and CHNH for 500 solidification and melting cycles in the heat exchanger [45]; g) CM-air-liquid heat exchanger proposed in this study [46]

图 6. a) 散热器的配置和 b) 散热器的组装 [40]; c) 装有 PCM 的管翅式电子冷却散热器 [41]; d) 数值模型单鳍 LHTES 单元和二维图 [44]; e) 热稳定层和热不稳定层在球形胶囊内分布情况 [43]; f) $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 CHNH 在换热器中过冷 500 次凝固 - 熔化循环 [45]; g) 空气 - 液体热交换器原理 [46]

球形外壳在热性能上较传统圆柱形外壳提升了8%,同时淡水产量也提高了8%。Sharma等[43]通过ANSYS Fluent 软件对单个板翅片的球形PCMs填充胶囊的热性能进行了深入研究。由于PCMs受到约束,研究发现最佳翅片位置位于热交换器(TES)的中心,如图6e所示,此时PCMs的熔化时间缩短了43.6%。值得注意的是,位置较低的翅片能够更快地促使PCMs熔化,从而形成向上流动的贝纳德对流层,使得自然对流在PCMs熔化过程中占据主导地位。此外,Wu等人[44]也探讨了长度与翅片间距对球形PCMs填充胶囊热性能影响的问题。通过数值模拟确定了PCMs基础的TES单元中板翅式换热器的位置。图6d)左侧图中的每一列代表一个配备单个板翅的存储单元,而右侧图则展示了其二维结构示意图。由于Rayleigh-Benard对流的影响,随着板翅长度的增加和位置的降低,总熔化与凝固时间显著缩短。然而,降低板翅位置可能导致凝固过程中温度分布的不均匀性。

Tamraparni等人[45]在真空密封的板翅换热器中采用锂硝酸三水合物($\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)与水作为高温流体,并引入成核剂以抑制过冷现象,其复合材料展现出290 J/g的高潜热,同时保持超过500次循环的强稳定性,如图6f所示,显示出将PCMs应用于潜在TES设计的前景。此外,Momeni等人[46]还设计了一种创新型交叉流动空气-液体热交换器,原理如图6g所示,以用于车辆空调系统。在该设计中设置了平行于气流方向的微通道,以促进被动冷却效果。加入PCMs后,排出的空气可在550秒内降温至低于29.5℃,而未使用PCMs时仅需80秒。

插入翅片不仅增加了表面积,还显著增强了PCMs与热源之间的热传递效率。同时,翅片通过减少所需相同体积内的PCMs,从而降低了能量存储。此外,翅片可能会对自然对流运动产生阻碍。因此,在优化低温热能储存(LHTES)系统设计时,必须充分考虑这些矛盾和挑战性的问题。未来的研究应更多关注新颖或创新的翅片形状,而非传统常见形状。另一方面,大多数数值研究假设墙体温度或流体温度为恒定热负荷。然而,在实际应用中,尤其是在可再生能源领域,热负荷往往是间歇性的。因此,建议在未来的数值研究中纳入间歇性条件。此外,引入高精度测量设备将有助于提高实验结果的准确性。同时,需要在后续研究中重视LHTES系统的经济因素。

3. 添加导热材料

除了翅片之外,添加导热材料也可以提高PCMs导热性能。纯PCMs的热导率较低,因此许多研究致力于通过添加高热导率的助剂来提升PCMs的热导性能。本章节将助剂分为碳基材料、金属基材料和其他材料。

3.1. 碳基材料

基于碳的材料因其优异的导热性、稳定的化学特性、广泛的适用范围及低密度,已成为最受欢迎的添加剂之一[47]。这些材料已经得到了广泛的研究与应用。基于碳的材料展现出多种形态结构,包括碳纤维(CF)、石墨烯碳纳米管(CNT)、石墨烯和膨胀石墨(EG)[48]。

3.1.1. 1D 石墨烯碳纳米管、碳纤维

碳纤维(CF)是一种无机纤维状的碳化合物,其在平面方向上的热导率高达900 W/m K [49]。此外,CF具备出色的耐腐蚀性和抗化学侵蚀性等特性,使其与多种PCMs具有良好的兼容性。Li等[50]在CNTs表面接枝多元醇,接枝处理使CNTs缩短,减少了团聚,因而与石蜡间的界面热阻降低,使复合材料的热导率由0.43 W/(m·K)上升至0.79 W/(m·K)。他们还将MWCNT和KOH在室温下球磨6 h后与石蜡混合,使石蜡/MWCNTs的热导率提高了42.3%。上述研究都采取对碳填料进行改性的方式使热导率进一步提高,究其原因,在于表面引入的官能团可以改进填料与基体间的相容性,降低碳填料与PCMs间的界面声子散射,从而降低界面热阻。此外,鉴于碳材料类填料的形貌多样,不同形态间填料的协同作用则

为研究降低填料与 PCMs 间的界面热阻提供另一思路。Zhang 等[51]通过压力成型和真空处理方法,将定向排列的连续碳纤维(CFs)和棕榈酸(PA)/烯烃嵌段共聚物(OBC)共混物混合制成了一种新型复合相变材料(CPCMs)。实验结果表明,CPCMs 中定向排列的连续碳纤维提供了定向的高效热传输通道,有效提升了材料的热导率,如图 7a)与图 7b)所示。CPCMs 的热导率在碳纤维长度方向和径向上分别达到了 5.84 W/(m·K)和 1.34 W/(m·K)。

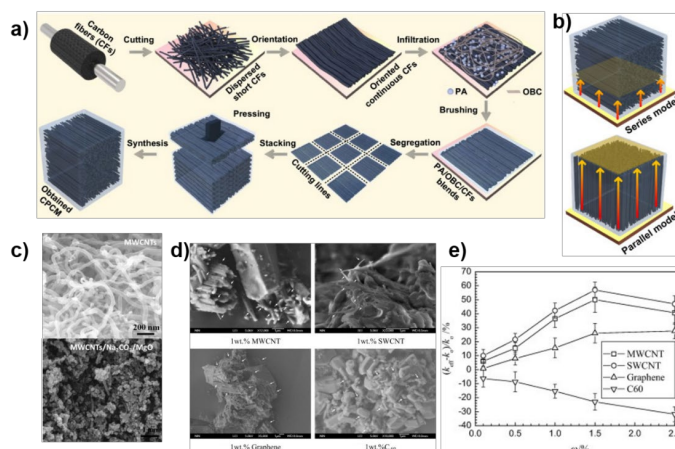


Figure 7. a) Schematic diagram of the preparation process of the CPCMs and b) schematic of the heat conduction models of the CPCMs [51]; c) SEM images of MWCNTs and composite Na₂CO₃/MgO PCMs with added MWCNTs sintered at high temperature [52]; d) SEM images of CPCM samples with 1 wt.% nanomaterials and e) effects of nanomaterial microstructure and mass fraction on CPCM thermal conductivity [53]

图 7. a) CPCMs 制备工艺流程示意图和 b)CPCMs 热传导模型示意图[51]; c)MWCNTs 的 SEM 图像和添加 MWCNTs 后在高温下烧结的 Na₂CO₃/MgO 相变材料的 SEM 图像[52]; d)含有 1 wt%纳米材料的 CPCMs 样品的 SEM 图像和 e) 纳米材料微结构和质量分数对 CPCMs 热导率的影响[53]

与碳纤维相比,碳纳米管(CNTs)具有高热导率、低密度和大比表面积的优点,同时它们由碳原子组成,密度接近有机物质的密度,容易与基于有机物质的基质形成稳定混合物[54] [55]。相对来说更常用。Ye 等[52]使用 Na₂CO₃, MgO 和 MWCNTs 为复合 PCMs 原料,其中 Na₂CO₃ 和 MgO 作为 PCM 和支撑材料。在 MWCNTs 质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.3%和 0.5%的情况下,制备了一系列复合 PCMs,SEM 图像如 7c)所示。结果表明,导热系数随 MWCNTs 质量分数的增加而增加,导热系数随测试温度的升高而增加。在 120℃时,与不含 MWCNTs 的复合 PCMs 相比,添加 0.5 wt% MWCNTs 的复合 PCMs 的导热系数提高了 69%。Tao 等[53]使用四种类型的碳纳米材料作为填充剂来改善高温盐类 PCMs 的性能,添加的碳纳米材料按提高导热性能的能力大小排序依次为单壁碳纳米管(SWCNT)、单壁碳纳米管(MWCNT)、石墨烯和 C60。特别是当 SWCNT 和 MWCNT 的加载量为 1.5 wt%时,导热性能分别提高了约 56.98%和 50.05%,如图 7e)所示。通过扫描电镜观察四种 CPCM(含四种 1 wt%纳米材料的 PCMs)的微观结构(图 7d)),观察发现,对于含 MWCNT 的 CPCM,盐会在 MWCNT 表面形成晶体层,呈柱状这种层被称为纳米层,纳米层是导热增强的主要原因。不同柱间可形成网状结构,有助于有效连接热传导路径更适合提高导热性能。

3.1.2. 2D 石墨烯

相比于传统的一维导热填料,单层二维结构的石墨烯由于其独特的物理和化学性质、大的长径比以及出色的热导率[56] [57],引起了广大研究者的关注。Mehrali 等[58]使用浸渍法制备了形状稳定的棕榈酸(PA)/石墨烯纳米片(GNPs)PCMs,其中样品 S1、S2 和 S3 为分别添加了特定比表面积为 300、500 和 750

m^2/g 的 GNP。在相变材料中, 填充剂 GNP 不仅可以增强热导率, 还是 PCMs 的支撑材料防止泄漏, 如图 8a)。实验结果表明, 随着 GNP 特定表面积增加, 吸附在 PCMs 上的 GNP 显著增加。复合 PCMs 的热导率远高于纯棕榈酸, 样品 S1、S2 和 S3 固态/液态时的热导率分别为 $2.75/2.54 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $2.43/2.17 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $2.11/1.84 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 如图 8b) 所示。这表明较小尺寸的 GNP 对提高热导率更有效。因此, 在实际应用中可以根据具体需求选择适当尺寸 GNP 的特定表面积。

Cao 等人[59]利用动态硼氧键与氢键作用制备了一种具有高机械强度的超分子固-固 PCMs(PEG4K-Bx-PEG6K), 如图 8c)。将石墨烯纳米片(GNs)引入 PEG4K-Bx-PEG6K 中, 通过压力诱导使 GNs 定向排列, 获得了一种具有定向高导热性能的光热 CPCMs, 如图 8d) 所示。当 GNs 负载为 5 wt% 时, CPCMs 的导热系数达到了 $3.639 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$, 如图 8e), 并实现了太阳能与热能快速转换与储存。

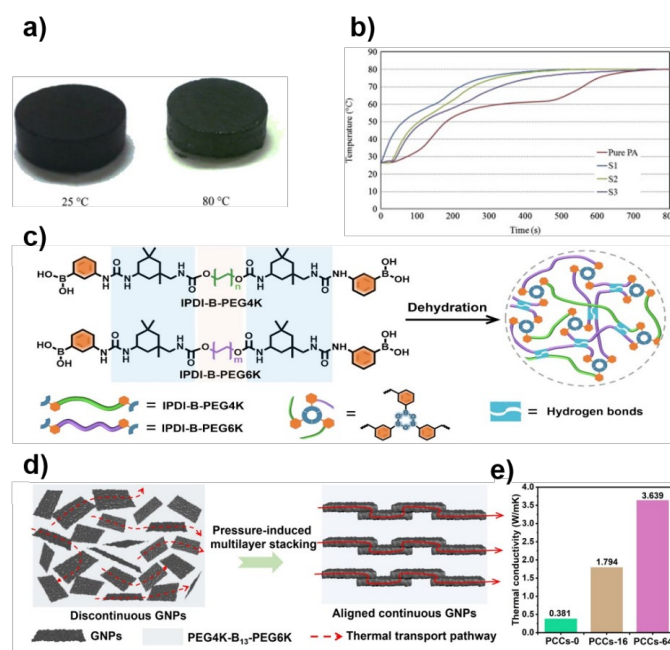


Figure 8. a) Image of S3 at 25°C and 80°C and b) charging graph of PA and PAGNPs composite PCMs [58]; c) the synthetic procedures and structure of peg4k-bx-PEG6K and d) heat transfer mechanism and effective thermal conductivity enhancement of the composites and e) radial thermal conductivity of composites at room temperature [59]

图 8. a) PA/GNPSCPCMs 形状稳定测试和 b) PA/GNPSCPCMs 储热温度曲线[58]; c) Peg4k-bx-PEG6K 的合成方法及结构和 d) 热压诱导复合材料的热传导增强机制和 e) 室温下复合材料的径向导热系数[59]

3.1.3. 3D 膨胀石墨

膨胀石墨(EG)是多孔结构, 具有热导率高(约 $2000 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$)和比表面积大的特点, 在用作 PCMs 传热增强添加剂时发挥着重要作用[60]。研究表明, 即使添加的质量分数低, PCMs 的热导率也会显著提高, 如表 1 所示。Li 等[13]利用膨胀石墨的多孔吸附特性来封装 PCMs, 并巧妙地应用了压力诱导技术来显著提高复合材料的定向热导率, 制备出了令人印象深刻的定向热导率 $35 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 如图 9a), 为 PCMs 领域高导热复合材料的发展开辟了新的机遇和前景。Zhang 等[61]将膨胀石墨、石蜡和硅橡胶进行混合, 制备了一种形状稳定的复合材料, 其热导率为 $0.56 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 如图 9b)。此外结果表明, 该材料承受 24 h 的 150°C 烘烤后不会发生形状变化, 经过 20 次循环测试前后差示扫描量热(DSC)曲线完全吻合, 说明其具有良好的循环稳定性。Cai 等[62]将膨胀石墨(EG)、石蜡以及热塑性弹性体(TPE)混合后热压成型, 制备了一种 CPCMs, 如图 9c)。研究发现, 当添加质量分数 7% 的 EG、63% 的石蜡以及 30% 的 TPE 时, CPCMs 的

抗压强度增加至 2.1 MPa，并且其热导率达到 2.2 W/(m·K)。Xu 等[63]则制备了 D-甘露糖醇(有机物)/EGCPCMs，可广泛应用于太阳能热存储系统或废热回收系统等领域。EG 在 CPCMs 中发挥着两个关键作用：一方面作为支撑材料，防止 D-甘露醇的泄漏；另一方面则作为添加剂，以提升 CPCMs 的热导率。研究表明，当 EG 的加载量为 15 wt%且最佳压缩密度达到 1.83 g/cm³ 时，D-甘露醇/EGCPCMs 的热导率可达 7.31 W/m·K，相较于纯 D-甘露醇(0.60 W/m·K)提高了约 12 倍。Shailendra[64]等研究了膨胀石墨和膨胀蛭石对低成本商用相变材料(OM37)热性能的综合影响，以 OM37、膨胀蛭石和膨胀石墨为原料，通过物理共混和真空浸渍法制备出形状稳定的复合相变材料(ss-CPCM)。同时，研究了储热能力、相变参数、熔化/凝固响应、热稳定性、热可靠性和防泄漏性能。ss-CPCM-1、3、5 和 7 在 40.61℃、39.12℃、38.83℃ 和 37.41℃ 时的熔化焓分别为 114.23 J/g、111.56 J/g、105.08 J/g 和 99.32 J/g。在 ss-CPCM 中加入 7 wt% 的膨胀石墨，热导率提高了 114.4%。Zhang [65]等人通过真空浸渍法，在制备过程中保留膨胀石墨的完整结构。当膨胀石墨含量为 5~30 wt%时，复合材料的热导率达到 2.67~10.02 W·m⁻¹·K⁻¹。同时，相变焓的测量值高达 155~212 kJ·kg⁻¹，表明该复合材料具有良好的热性能。此外，该复合材料在标准放电-充电和动态应力测试循环下，可将电池的工作温度控制在 50℃ 以下，表现出卓越的热管理行为。以上的研究表明，EG 在复合型 PCMs 中发挥着两个关键作用：一方面作为支撑材料，防止相变材料的泄漏；另一方面则作为添加剂，以提升 PCMs 的热导率。

Table 1. Thermal conductivity of expanded graphite filled composite phase change materials
表 1. 膨胀石墨填充后复合相变材料的热导率表

材料组成	EG 添加量(wt %)	热导率 W/(m·K)	热导率提升(%)
EG + 蠕虫状石蜡[13]	40	35	695.5
EG + 石蜡 + 硅橡胶[61]	30	0.56	373.3
EG + 石蜡 + TPE [62]	7	2.2	1000
EG + D-甘露醇[63]	15	7.31	1200
EG + 膨胀蛭石 + 膨胀石墨[64]	7	0.311	114.4
EG + 石蜡 + 苯乙烯 - 乙烯 - 丙烯 - 苯乙烯[65]	30	10.02	2319

碳基材料作为添加剂具备高热导率、化学稳定性及低密度等显著优势。无疑，添加剂的高热导率有助于提升 PCMs 的整体热导性能，但最为关键的因素是添加剂的长径比。长径比较大的添加剂能够有效增强热导率。其中，碳纤维(CFs)、石墨烯和碳纳米管(CNTs)均具有较大的长径比；特别是 CFs 展现出优良的耐腐蚀性与抗化学侵蚀能力，而石墨烯则因其独特的二维单层结构而拥有卓越的化学与物理特性。此外，添加剂的几何形状也会对热导率提升产生影响。同时，不同制备技术亦会对热导率改善起到重要作用。值得一提的是，碳基添加剂通常具有较低密度(一般低于 2.26 g/cm³)，这为在系统质量受限条件下的实际应用提供了极大便利。

3.2. 金属基材料

众所周知，相对于碳基材料而言金属具有优异的热导率和混合能力。因此，多种不同类型的金属常被用作增强热能存储系统热导率的添加剂。常见的金属基添加剂有金属颗粒、金属氧化物、金属泡沫。

3.2.1. 金属颗粒

金属颗粒作为一种常见的金属添加剂，广泛应用于提升 PCMs 的热导率。Ghossein 等[66]采用三种不同的固化方法(冰水浴、室温和烘箱固化)，制备了三种不同质量分数的银纳米颗粒/十八烷复合 PCMs。

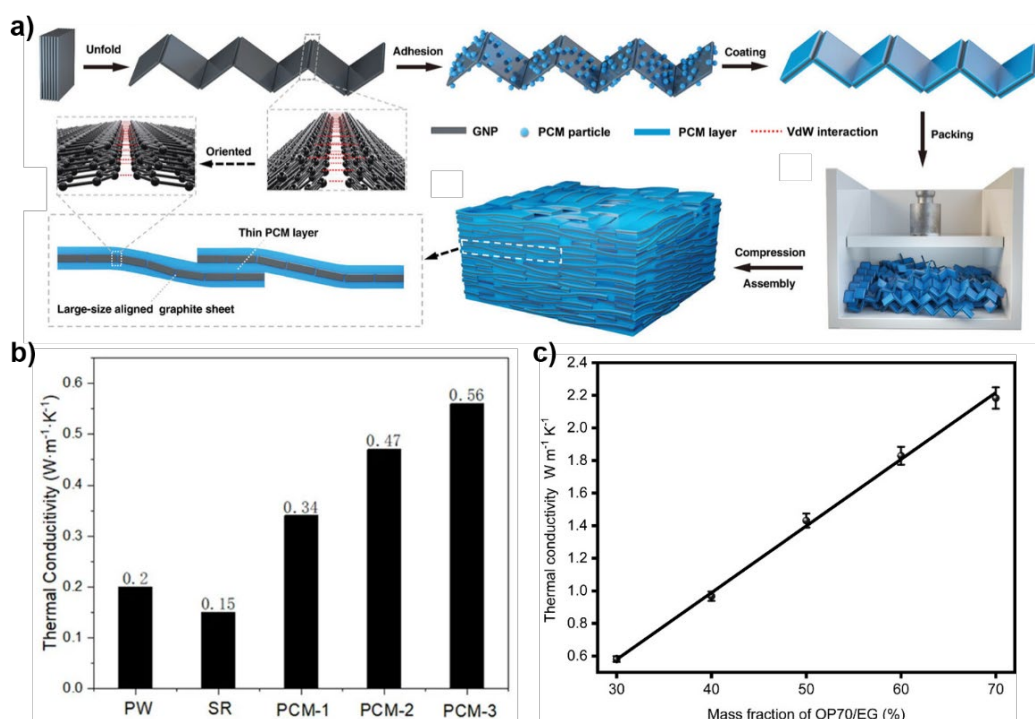


Figure 9. a) Schematic diagram for synthesizing PCCs and constructing large-size aligned graphite sheets [13]; b) thermal conductivity coefficients of PW, SR and EG/PW/SR composites [61]; c) thermal conductivity of the as-prepared EG/OP70-TPE [62]

图 9. EG/OP70-TPE 的 a) CPCMs 的制备过程[13]; b) PW, SR, PCMs-1, PCMs-2 和 PCMs-3 的热导率统计图[61]; c) 不同质量分数的 OP70/EG 热导率折线图[62]

无论所选固化方法如何, 复合 PCMs 的热导率均有所提高, 其中以烘箱固化法所获得的提升幅度最大, 而冰水浴固化法则表现出最小增幅。同时, 随着温度升高, 复合 PCMs 的热导率也随之增加, 并在接近熔点时出现显著跃升。此外, 当银纳米颗粒负载量超过 2% 时, 复合 PCMs 的热导率先呈现下降趋势, 然后随着负载量进一步增加而上升, 并在达到 10% 时达到最高值, 在相同添加剂负载量(10%)下, 通过三种不同固化方法制备得到的复合 PCMs, 其热导率分别为 0.8319、0.8534 和 0.8754 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。Ma 等[67], 以 EG 为吸附材料, 向 PA-EG 基 CPCMs 中加入不同的高导热纳米金属(铜、铝、铁和镍)提高其导热性, 对不同纳米金属颗粒和添加量进行筛选后发现, EG 的网状结构可以有效地抑制纳米金属铜聚集, 如图 10a)。PA-EG(11%)-Cu(1.9%)是过冷度最小, 导热性能最佳的 PCMs 如图 10b), 图 10c)。该 CPCMs 显著提高了热导率, 相变潜热变化很小, 相变温度满足人体最适宜的温度范围。

Zheng 等人[68]以石蜡(PW)作为储能材料, 膨胀石墨(EG)作为传热增强剂和支撑材料, 制备了一种高性能形状稳定 CPCMs 具体合成步骤如图 10e)。该 CPCMs 加入了与 PW 具有相同相变温度的低熔点合金(LMA)微颗粒, 既可以提供额外的潜热, 又可以在微观尺度上构建混合三维导热网络, 如图 10f), 实现与 EG 的协同导热。当 LMA 和 EG 分别为 4.55 wt% 和 9 wt% 时, 如图 10f), 三元 CPCMs 的导热系数可达 5.842 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 比纯 PW 高约 16.4 倍, 且体积潜热没有明显降低, 在储能能力、导热性和热循环稳定性方面表现出优异的特性。

3.2.2. 金属氧化物

众所周知, 金属易于氧化形成金属氧化物。尽管金属氧化物的热导率低于金属, 但其热导率仍显著高于大多数 PCMs, 因此, 金属氧化物常被用作热导率增强剂。Sahan 等[69]采用分散技术将石蜡与磁铁

矿(Fe_3O_4)混合制备了石蜡-纳米磁铁矿复合材料,如图11a)。当 Fe_3O_4 含量分别为10 wt%和20 wt%时,石蜡-纳米磁铁矿复合材料的热导率提高了48%和60%,如图11b)。

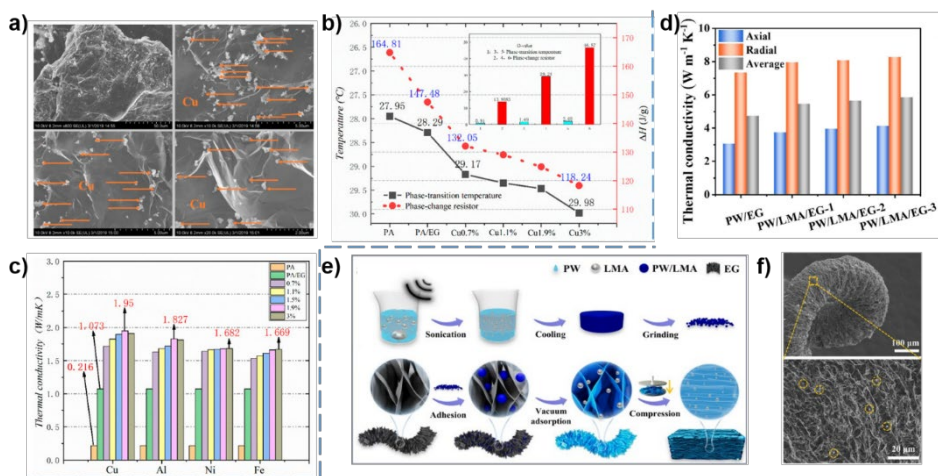


Figure 10. a) SEM analysis of PA-EG-Cu and b) comparison of the phase change temperature and phase change enthalpy and c) thermal conductivity of different nano-metals with different mass fractions [67]; d) axial, radial and average thermal conductivities of PW/EG CPCM and PW/LMA/EG CPCMs and e) Synthesis schematic diagram of CPCMs [68]

图10. a) PA-EG-Cu 的 SEM 图像和 b) 各比例相变温度和相变焓的比较和 c) 不同质量分数金属颗粒的热导率[67]。d) PW/EG CPCMs 和 PW/LMA/EG CPCMs 的轴向、径向和平均导热系数和 e) PW LMA CPCMs 和 PW LMAEG CPCMs 合成示意图和 f) 用 PW/LMA-3 浸渍 EG [68]

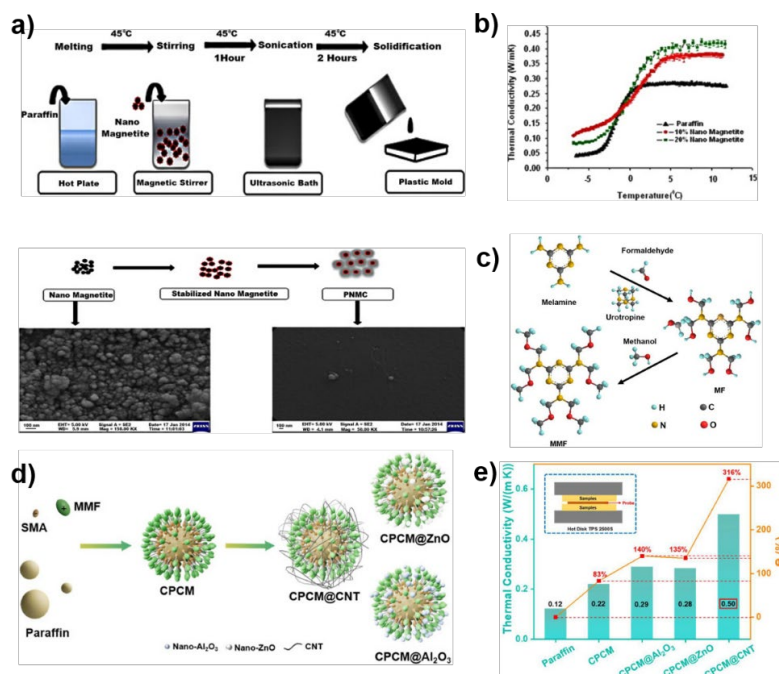


Figure 11. a) Preparation of PNMCs by dispersion technique and SEM and b) Thermal Conductivities of Paraffin and PNMCs [70]; c) reactions related to the synthesis of MMF and d) processing flow diagram containing synthesis mechanism of CPCM and e) thermal conductivity of paraffin, CPCM, CPCM@Al₂O₃, CPCM@ZnO and CPCM@CNT measured [71]

图11. a) 石蜡-纳米磁铁矿复合材料制备流程和 SEM 和 b) 石蜡和 PCMs 的导热系数[70]。c) MMF 有关的合成示意图和 d) 含 CPCMs 合成机理的加工流程图和 e) 石蜡、CPCMs、CPCMs@Al₂O₃、CPCMs@ZnO 和 CPCMs@CNT 的导热系数[71]

此外,通过直接合成法[70],将 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 及其混合物添加至石蜡中以提升 PCMs 的热导率。各种添加剂均能有效提高石蜡的热导率,并且随着添加剂含量的增加,其热导率可显著提升。当添加剂含量达到 2%时,混合添加剂所制得的复合 PCMs 展现出最高的热导率($0.724 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)。Huang 等人[71]通过甲醇修饰三聚氰胺甲醛(MF)得到甲基化三聚氰胺甲醛(MMF),减少了甲醛解离量,降低了其对人体健康和环境的危害,从而制备出一种安全无毒型微胶如图 11c),图 11d)。再加入三种具有相同含量(10 wt%)的不同种类的导热填料,即添加纳米 Al_2O_3 、纳米 ZnO 、CNTs,制备成一种 CPCMs。其中含 CNTs 的 CPCMs 的导热系数最高,为 $0.50 \text{ W/m}\cdot\text{K}$,如图 11e)。此外,与 Al_2O_3 和 ZnO 相比, CNTs 的加入显著提高了制备样品的储热能力,其中 Al_2O_3 制备的 CPCMs 的潜热为 126.98 J/g , ZnO 制备的 CPCMs 的潜热为 125.86 J/g ,而 CNTs 制备的 CPCMs 的潜热为 139.64 J/g 。

3.2.3. 金属泡沫

金属泡沫是一种具有多孔结构的金属材料,内部含有大量充气的孔隙[72]。Xiao 等[73]采用真空浸渍法制备了石蜡/金属泡沫 CPCMs,如图 12a),图 12b)其中所用的金属泡沫包括泡沫镍和泡沫铜。测量

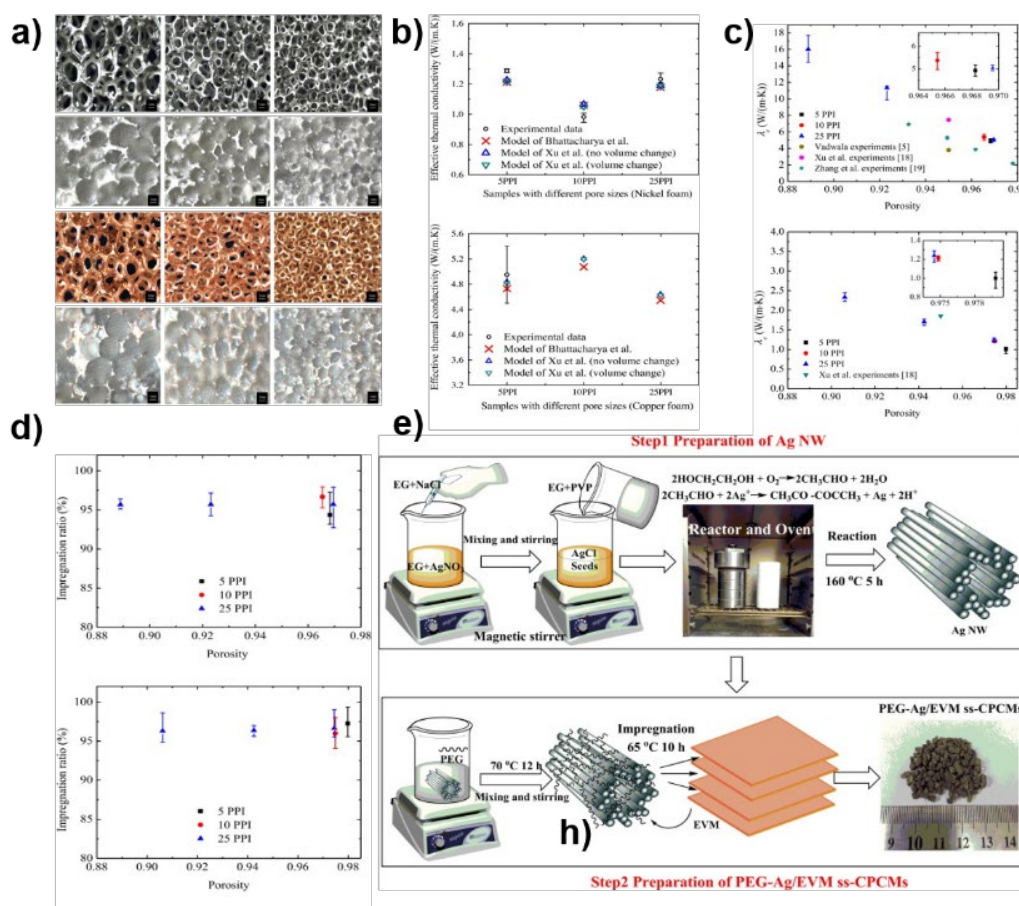


Figure 12. a) Images of metal foam and paraffin/metal foam composite PCMs with different pore sizes and b) experimental and calculated thermal conductivities of paraffin/nickel foam composite PCMs and paraffin/copper foam composite PCMs [73]; c) effective thermal conductivities of composite PCMs and d) impregnation ratios of paraffin/Copper foam and nickel foam composite PCMs [74]; e) schematic diagram of the preparation process of Ag NW and PEG-Ag/EVM ss-CPCMs [75]

图 12. a)不同孔径的金属泡沫和石蜡/金属泡沫复合 PCMs 的图像和 b)石蜡/泡沫镍复合变材料和石蜡/泡沫铜复合变材料导热率[73]。c)复合 PCMs 有效导热系数和 d)不同孔径石蜡/金属泡沫(铜和镍)复合 PCMs 的浸渍率[74]。e) Ag NW 和 PEG-Ag/EVM ss-cPCMs 制备工艺示意图[75]

结果表明,与纯石蜡(热导率为 $0.305 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)相比,石蜡与泡沫镍复合后,其热导率提高至 $1.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,约提升三倍。而 5 PPI (每英寸孔隙数)的泡沫铜则将石蜡的热导率从 $0.305 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提升至 $4.9 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,实现了约 15 倍的增幅。Xiao 等[74]进一步研究了石蜡/金属泡沫体系中的热导率增强现象。他们利用纯石蜡、泡沫镍以及不同孔径和孔隙率的泡沫铜制备 CPCMs。如图 12c), 图 12d)与纯石蜡相比,当孔隙率分别为 96.95%、92.31%及 88.89%,且孔径为 25 PPI 时,石蜡/铜泡沫 CPCMs 的热导率分别提高了约 13 倍、31 倍和 44 倍。尽管在提升热导率方面镍泡沫不如铜泡沫,同样孔径的镍泡沫,当体积比为 97.45%、94.24%及 90.61%时,热导率比纯石蜡分别提升 3 倍、4 倍和 5 倍,因此,可以得出结论:降低气体填充比例可有效提高整体热导率,而在同一气体填充比例下,改变孔径对热导率并无显著影响。

此外,还有其他形式的金属基材料添加剂。例如, Deng 等[75],用银纳米线作为热导率改善剂,与聚乙二醇(PEG)、膨胀蛭石(EVM)及银纳米线(Ag NW)混合,以制备具有优良成型特性的复合 PCMs,如图 12g)。当复合 PCMs 中含有 7.1 wt%、13.7 wt%和 19.3 wt%的 Ag NW 时,其热导率分别为 0.36、0.51 和 $0.68 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,较纯 PEG ($0.06 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)分别提升 6.0 倍、8.5 倍和 11.3 倍,同时也显著高于 PEG/EVM 复合 PCMs ($0.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)的 1.44 倍、2.04 倍和 2.71 倍。这表明 EVM 与 Ag NW 均能有效提高 PEG 的热导率(图 12h))。Reyes 等[76]将 8% w/w 的铝箔与石蜡混合,其中铝箔由三种不同结构组成。实验结果显示,各种铝箔结构对热导率提升均产生了积极影响,其中石蜡与水平打孔圆盘结构中的铝箔组合所获得的热导率,最高达到 $0.63 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是纯石蜡 $0.31 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的约两倍。Li 等[77]研究了内部含有铝粉的球体 PCMs,通过观察熔化及凝固时间缩短,可以证明铝粉能够有效提高 PCMs 的热导率。在熔化过程中,相较于均匀分散的铝粉,沉积在球体上的铝粉对热导率提升更具效果。

碳基和金属基添加剂各具优缺点,基添加剂具有高热导率、稳定的热与化学性能、低密度及良好的相容性等显著优势。然而,对于某些碳基添加剂而言,其加工与制备过程可能较为复杂。相比之下,由于其高密度、不均匀性导致的不稳定热传递以及对其他化学物质的高度反应性,金属基添加剂在实际应用中面临诸多限制。因此,碳基添加剂在应用上展现出更大的潜力。在设计热能储存系统时必须充分考虑金属泡沫的特性。显然,当与高熔点 PCMs 结合使用时,碳基泡沫是确保工艺可重复性的最佳选择;而另一方面,如果所用 PCMs 熔点较低,则由于其更高的热导率,金属基泡沫被视为更佳选择。

3.3. 其他材料

除了碳基材料和金属基材料的添加剂外,还引入了其他一些添加剂,如硼氮化物和二氧化硅,以提升 PCMs 的热导率。不同状态时,温度变化对复合材料热导率的影响不一样。Su 等[78]采用六方氮化硼(*h*-BN)来增强十八烷与硬脂酸共晶 PCMs 的热导率。当 HBN 含量为 10 wt%的复合 PCMs 导热最佳,其在固态时的热导率为 $0.3220 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而在液态时则为 $0.1764 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。与原始共晶体(固态时为 $0.2982 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,液态时为 $0.1512 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)相比,固态和液态下的热导率分别提升了 8.0%和 16.7%。这表明 *h*-BN 更适合于增强熔融状态下的导热性能。此外, Fang 等[79]以 *h*-BN 纳米片作为导热填料制备了石蜡/六方氮化物(*h*-BN)纳米片复合 PCMs。从图 13a 可以看出,固体状态下(虚线左侧)导热率总体趋势是随着温度的升高略有增加,在 50°C 达到峰值后直线下降,而液体状态下(虚线右侧)的影响则较小。*h*-BN 的加入量越大,复合材料的导热系数越高。当 50°C , *h*-BN 纳米片的添加量 10 wt%时,复合 PCMs 导热系数最高,为 $0.53 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。同时,由于导热系数的增强,相变速率加快。Motahar 等[80]将介孔二氧化硅(MPSiO₂)分散到正十八烷中,制备了一种新型复合 PCMs。在凝固和熔化状态下,采用瞬态平面热源技术测定复合材料 PCMs 在 $5^\circ\text{C}\sim 55^\circ\text{C}$ 之间的导热系数,如图 13b), 图 13c)。在凝固状态下($5^\circ\text{C}\sim 20^\circ\text{C}$)复合 PCMs 的导热率持续下降,当 MPSiO₂ 的负载为 3 wt%时,复合 PCMs 的导热系数在 5°C 时比纯 PCMs 的导热系数提高了 5.1%。在熔融状态下,导热系数与温度成反比,与 MPSiO₂ 含量成正比,且在 55°C , MPSiO₂ 添加量

为 5 wt% 时, 导热系数提高 5.5%。

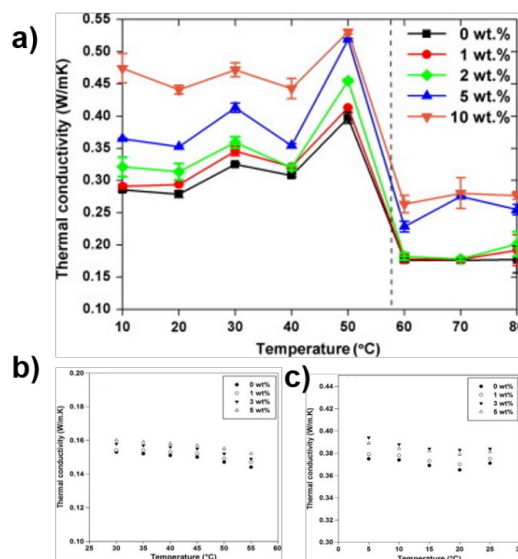


Figure 13. a) Measured thermal conductivity of the paraffin-based composite PCMs as a function of temperature at various loadings of h-BN nanosheets [79]; b) Thermal conductivity of PCM/MPSiO₂ as a function of temperature for various mass fractions of MPSiO₂ nanoparticles in solid phase and c) in liquid phase, and SEM and TEM micrographs of MPSiO₂ particles [80]

图 13. a)在不同负载 *h*-BN 纳米片的情况下, 石蜡基复合 PCMs 热导率随温度变化图[79]。b)不同质量分数的 PCMs/MPSiO₂ 纳米颗粒固相热导率随温度的变化规律和 c)不同质量分数的 PCMs/MPSiO₂ 纳米颗粒液相的热导率随温度的变化规律[80]

4. 结论与展望

热传导率是影响热能储存系统效率的关键因素, 提升热传导率是提高复合相变材料整体性能的有效途径。因此, 本文重点探讨了两种增强 PCMs 热传导率的方法, 包括插入翅片和添加高热导率填料。翅片的插入增加了表面面积, 增强了 PCMs 和热源之间的传热。同时, 由于减少了相同体积的储热所占用的 PCMs 的数量, 翅片减少了存储的能量。此外, 翅片可能会阻碍自然对流的运动。因此, 在未来的工作中, 必须考虑这些冲突和具有挑战性的问题, 以优化 LHTES 系统的设计。此外, 在未来的研究中, 应该更多地考虑新颖或创新的翅片形状, 而不是常见的翅片形状。另一方面, 大多数数值研究认为恒定的壁面温度或 HTF 温度是热负荷。然而, 在实际应用中, 特别是在可再生能源中, 热负荷是瞬态的。因此, 建议在今后的数值研究中考虑间歇条件。此外, 使用高精度的测量装置可以提高实验工作结果的正确性。此外, LHTES 系统的经济因素需要在未来的研究中纳入。其他一些技术, 如添加纳米颗粒、附着金属泡沫、采用热管等, 未来可与翅片结构相结合。更好的传热性能通常可以通过不同方式的组合来实现。然而, 除了添加纳米颗粒外, 关于新的组合增强手段的研究较少, 它是未来研究的一个潜在领域。

参考文献

- [1] Zhou, L., Wang, X., Wu, Q., Ni, Z., Zhou, K., Wen, C., *et al.* (2024) Carbon Nanotube Sponge Encapsulated Ag-Mwcnts/PW Composite Phase Change Materials with Enhanced Thermal Conductivity, High Solar-/Electric-Thermal Energy Conversion and Storage. *Journal of Energy Storage*, **84**, Article 110925. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110925>
- [2] Medhaug, I., Stolpe, M.B., Fischer, E.M. and Knutti, R. (2017) Reconciling Controversies about the ‘Global Warming Hiatus’. *Nature*, **545**, 41-47. <https://doi.org/10.1038/nature22315>

- [3] Xiao, Q., Yuan, W., Li, L. and Xu, T. (2018) Fabrication and Characteristics of Composite Phase Change Material Based on $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ for Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **179**, 339-345. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.12.032>
- [4] Gao, H., Wang, J., Chen, X., Wang, G., Huang, X., Li, A., *et al.* (2018) Nanoconfinement Effects on Thermal Properties of Nanoporous Shape-Stabilized Composite PCMs: A Review. *Nano Energy*, **53**, 769-797. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.09.007>
- [5] Huang, X., Chen, X., Li, A., Atinafu, D., Gao, H., Dong, W., *et al.* (2019) Shape-Stabilized Phase Change Materials Based on Porous Supports for Thermal Energy Storage Applications. *Chemical Engineering Journal*, **356**, 641-661. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.013>
- [6] Agyenim, F., Hewitt, N., Eames, P. and Smyth, M. (2010) A Review of Materials, Heat Transfer and Phase Change Problem Formulation for Latent Heat Thermal Energy Storage Systems (LHTES). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 615-628. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.015>
- [7] Jourabian, M., Farhadi, M., Sedighi, K., Darzi, A.R. and Vazifeshenas, Y. (2011) Simulation of Natural Convection Melting in a Cavity with Fin Using Lattice Boltzmann Method. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, **70**, 313-325. <https://doi.org/10.1002/flid.2691>
- [8] Dhaidan, N.S. and Khodadadi, J.M. (2017) Improved Performance of Latent Heat Energy Storage Systems Utilizing High Thermal Conductivity Fins: A Review. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **9**, Article 034103. <https://doi.org/10.1063/1.4989738>
- [9] Sharma, D.K., Agarwal, P. and Prabhakar, A. (2023) Effect of Fin Design and Continuous Cycling on Thermal Performance of PCM-HP Hybrid BTMS for High Ambient Temperature Applications. *Journal of Energy Storage*, **74**, Article 109360. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109360>
- [10] Wang, J., Shen, M., Liu, Z. and Wang, W. (2022) MXene Materials for Advanced Thermal Management and Thermal Energy Utilization. *Nano Energy*, **97**, Article 107177. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107177>
- [11] Guo, Z., Lin, F., Qiao, J., Liu, X., Liu, M., Huang, Z., *et al.* (2023) A Modified Kapok Fiber Based Phase Change Composite for Highly-Efficient Solar-Thermal Conversion. *Nano Energy*, **108**, Article 108205. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108205>
- [12] Xu, J., Li, Y., Liu, T., Wang, D., Sun, F., Hu, P., *et al.* (2023) Room-Temperature Self-Healing Soft Composite Network with Unprecedented Crack Propagation Resistance Enabled by a Supramolecular Assembled Lamellar Structure. *Advanced Materials*, **35**, Article 2300937. <https://doi.org/10.1002/adma.202300937>
- [13] Wu, S., Li, T., Tong, Z., Chao, J., Zhai, T., Xu, J., *et al.* (2019) High-Performance Thermally Conductive Phase Change Composites by Large-Size Oriented Graphite Sheets for Scalable Thermal Energy Harvesting. *Advanced Materials*, **31**, Article 1905099. <https://doi.org/10.1002/adma.201905099>
- [14] Liu, Y., Zou, W., Zhao, N. and Xu, J. (2023) Electrically Insulating PBO/MXene Film with Superior Thermal Conductivity, Mechanical Properties, Thermal Stability, and Flame Retardancy. *Nature Communications*, **14**, Article No. 5342. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40707-x>
- [15] Dhaidan, N.S. and Khodadadi, J.M. (2015) Melting and Convection of Phase Change Materials in Different Shape Containers: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **43**, 449-477. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.017>
- [16] Hekmat, M.H., Haghani, M.H.K., Izadpanah, E. and Sadeghi, H. (2022) The Influence of Energy Storage Container Geometry on the Melting and Solidification of PCM. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **137**, Article 106237. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2022.106237>
- [17] Dhaidan, N., Hashim, H., Abbas, A., Khodadadi, J., Almosawy, W. and Al-Mousawi, F. (2023) Discharging of PCM in Various Shapes of Thermal Energy Storage Systems: A Review. *Journal of Thermal Science*, **32**, 1124-1154. <https://doi.org/10.1007/s11630-023-1793-z>
- [18] Punniakodi, B.M.S. and Senthil, R. (2021) A Review on Container Geometry and Orientations of Phase Change Materials for Solar Thermal Systems. *Journal of Energy Storage*, **36**, Article 102452. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102452>
- [19] Thonon, M., Fraisse, G., Zalewski, L. and Pailha, M. (2024) Simultaneous Charging and Discharging Processes in Latent Heat Thermal Energy Storage: A Review. *Thermal Science and Engineering Progress*, **47**, Article 102299. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2023.102299>
- [20] Dhaidan, N.S. (2017) Melting Phase Change of N-Eicosane Inside Triangular Cavity of Two Orientations. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **9**, Article 054101. <https://doi.org/10.1063/1.5007894>
- [21] Chatterjee, S., Bhanja, D. and Nath, S. (2023) Numerical Investigation of Heat Transfer and Melting Process of Phase Change Material in Trapezoidal Cavities with Different Shapes and Different Heated Tube Positions. *Journal of Energy Storage*, **72**, Article 108285. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108285>
- [22] Dhaidan, N.S. (2020) Thermal Performance of Constrained Melting of PCM Inside an Elliptical Capsule of Two

- Orientations. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Mechanical Engineering*, **45**, 515-521. <https://doi.org/10.1007/s40997-020-00345-w>
- [23] Tian, M., Smaism, G.F., Yan, S., Sajadi, S.M., Mahmoud, M.Z., Aybar, H.S., *et al.* (2022) Retracted: Economic Cost and Efficiency Analysis of a Lithium-Ion Battery Pack with the Circular and Elliptical Cavities Filled with Phase Change Materials. *Journal of Energy Storage*, **52**, Article 104794. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104794>
- [24] Dhaidan, N.S. and Khalaf, A.F. (2020) Experimental Evaluation of the Melting Behaviours of Paraffin within a Hemicylindrical Storage Cell. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **111**, Article 104476. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2020.104476>
- [25] El Hadi Attia, M., Zayed, M.E., Kabeel, A.E., Abdullah, A.S. and Abdelgaied, M. (2023) Energy, Exergy, and Economic Analyses of a Modified Hemispherical Solar Distiller Augmented with Convex Absorber Basin, Wicks, and PCM. *Solar Energy*, **261**, 43-54. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.05.057>
- [26] Dhaidan, N.S., Khalaf, A.F. and Khodadadi, J.M. (2021) Numerical and Experimental Investigation of Melting of Paraffin in a Hemicylindrical Capsule. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, **13**, Article 051008. <https://doi.org/10.1115/1.4049873>
- [27] Adine, H.A. and El Qarnia, H. (2009) Numerical Analysis of the Thermal Behaviour of a Shell-and-Tube Heat Storage Unit Using Phase Change Materials. *Applied Mathematical Modelling*, **33**, 2132-2144. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2008.05.016>
- [28] Mostafavi, A. and Jain, A. (2022) Thermal Management Effectiveness and Efficiency of a Fin Surrounded by a Phase Change Material (PCM). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **191**, Article 122630. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.122630>
- [29] Shank, K. and Tiari, S. (2023) A Review on Active Heat Transfer Enhancement Techniques within Latent Heat Thermal Energy Storage Systems. *Energies*, **16**, Article 4165. <https://doi.org/10.3390/en16104165>
- [30] Tiari, S., Hockins, A. and Shank, K. (2022) Experimental Study of a Latent Heat Thermal Energy Storage System Assisted by Varying Annular Fins. *Journal of Energy Storage*, **55**, Article 105603. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105603>
- [31] Shank, K., Bernat, J., Regal, E., Leise, J., Ji, X. and Tiari, S. (2022) Experimental Study of Varying Heat Transfer Fluid Parameters within a Latent Heat Thermal Energy Storage System Enhanced by Fins. *Sustainability*, **14**, Article 8920. <https://doi.org/10.3390/su14148920>
- [32] Kalapala, L. and Devanuri, J.K. (2018) Influence of Operational and Design Parameters on the Performance of a PCM Based Heat Exchanger for Thermal Energy Storage—A Review. *Journal of Energy Storage*, **20**, 497-519. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.10.024>
- [33] Sanchouli, M., Payan, S., Payan, A. and Nada, S.A. (2022) Investigation of the Enhancing Thermal Performance of Phase Change Material in a Double-Tube Heat Exchanger Using Grid Annular Fins. *Case Studies in Thermal Engineering*, **34**, Article 101986. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2022.101986>
- [34] Tiari, S. and Hockins, A. (2021) An Experimental Study on the Effect of Annular and Radial Fins on Thermal Performance of a Latent Heat Thermal Energy Storage Unit. *Journal of Energy Storage*, **44**, Article 103541. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103541>
- [35] Liu, Y.K. and Tao, Y.B. (2022) Experimental and Numerical Investigation of Longitudinal and Annular Finned Latent Heat Thermal Energy Storage Unit. *Solar Energy*, **243**, 410-420. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.08.023>
- [36] Dhaidan, N.S., Hassan, A.F., Rasheed Al-Gaheeshi, A.M., Al-Mousawi, F.N. and Homod, R.Z. (2023) Experimental Investigation of Thermal Characteristics of Phase Change Material in Finned Heat Exchangers. *Journal of Energy Storage*, **71**, Article 108162. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108162>
- [37] Agyenim, F. (2016) The Use of Enhanced Heat Transfer Phase Change Materials (PCM) to Improve the Coefficient of Performance (COP) of Solar Powered LiBr/H₂O Absorption Cooling Systems. *Renewable Energy*, **87**, 229-239. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.10.012>
- [38] Sciacovelli, A., Gagliardi, F. and Verda, V. (2015) Maximization of Performance of a PCM Latent Heat Storage System with Innovative Fins. *Applied Energy*, **137**, 707-715. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.015>
- [39] Al-Mudhafar, A.H.N., Nowakowski, A.F. and Nicolleau, F.C.G.A. (2021) Enhancing the Thermal Performance of PCM in a Shell and Tube Latent Heat Energy Storage System by Utilizing Innovative Fins. *Energy Reports*, **7**, 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.02.034>
- [40] Xu, Y., Wang, J. and Li, T. (2022) Experimental Study on the Heat Transfer Performance of a Phase Change Material Based Pin-Fin Heat Sink for Heat Dissipation in Airborne Equipment under Hypergravity. *Journal of Energy Storage*, **52**, Article 104742. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104742>
- [41] Jaworski, M. (2012) Thermal Performance of Heat Spreader for Electronics Cooling with Incorporated Phase Change

- Material. *Applied Thermal Engineering*, **35**, 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.10.036>
- [42] Kateshia, J. and Lakhera, V.J. (2021) Analysis of Solar Still Integrated with Phase Change Material and Pin Fins as Absorbing Material. *Journal of Energy Storage*, **35**, Article 102292. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102292>
- [43] Sharma, A., Kothari, R. and Sahu, S.K. (2022) Effect of Fin Location on Constrained Melting Heat Transfer of Phase Change Material in a Spherical Capsule: A Numerical Study. *Journal of Energy Storage*, **52**, Article 104922. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104922>
- [44] Wu, J., Chen, Q., Zhang, Y. and Sun, K. (2021) Phase Change Material Heat Transfer Enhancement in Latent Heat Thermal Energy Storage Unit with Single Fin: Comprehensive Effect of Position and Length. *Journal of Energy Storage*, **42**, Article 103101. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103101>
- [45] Tamraparni, A., Shamberger, P.J. and Felts, J.R. (2020) Cyclic Stability of Lithium Nitrate Trihydrate in Plate Fin Heat Exchangers. *Applied Thermal Engineering*, **179**, Article 115476. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115476>
- [46] Momeni, M., Askar, S. and Fartaj, A. (2023) Thermal Performance Evaluation of a Compact Two-Fluid Finned Heat Exchanger Integrated with Cold Latent Heat Energy Storage. *Applied Thermal Engineering*, **230**, Article 120815. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.120815>
- [47] Wang, C., Feng, L., Li, W., Zheng, J., Tian, W. and Li, X. (2012) Shape-Stabilized Phase Change Materials Based on Polyethylene Glycol/Porous Carbon Composite: The Influence of the Pore Structure of the Carbon Materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **105**, 21-26. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.05.031>
- [48] Meng, Z.N. and Zhang, P. (2017) Experimental and Numerical Investigation of a Tube-in-Tank Latent Thermal Energy Storage Unit Using Composite PCM. *Applied Energy*, **190**, 524-539. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.163>
- [49] Huang, X., Alva, G., Liu, L. and Fang, G. (2017) Microstructure and Thermal Properties of Cetyl Alcohol/high Density Polyethylene Composite Phase Change Materials with Carbon Fiber as Shape-Stabilized Thermal Storage Materials. *Applied Energy*, **200**, 19-27. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.074>
- [50] Li, M., Guo, Q. and Chen, Q. (2019) Thermal Conductivity Improvement of Heat-Storage Composite Filled with Milling Modified Carbon Nanotubes. *International Journal of Green Energy*, **16**, 1617-1623. <https://doi.org/10.1080/15435075.2019.1681426>
- [51] Zhang, P., Wang, Y., Qiu, Y., Yan, H., Wang, Z. and Li, Q. (2024) Novel Composite Phase Change Materials Supported by Oriented Carbon Fibers for Solar Thermal Energy Conversion and Storage. *Applied Energy*, **358**, Article 122546. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122546>
- [52] Ye, F., Ge, Z., Ding, Y. and Yang, J. (2014) Multi-Walled Carbon Nanotubes Added to Na₂CO₃/MgO Composites for Thermal Energy Storage. *Particuology*, **15**, 56-60. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.05.001>
- [53] Tao, Y.B., Lin, C.H. and He, Y.L. (2015) Preparation and Thermal Properties Characterization of Carbonate Salt/Carbon Nanomaterial Composite Phase Change Material. *Energy Conversion and Management*, **97**, 103-110. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.03.051>
- [54] Warzoha, R.J. and Fleischer, A.S. (2015) Effect of Carbon Nanotube Interfacial Geometry on Thermal Transport in Solid-liquid Phase Change Materials. *Applied Energy*, **154**, 271-276. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.121>
- [55] Wang, J.F., Xie, H.Q., Xin, Z. and Li, Y. (2010) Experimental Study on Palmitic Acid Composites Containing Carbon Nanotubes by Acid Treatment. *Journal of Engineering Thermophysics*, **31**, 1389-1391.
- [56] Tian, B., Yang, W., Luo, L., Wang, J., Zhang, K., Fan, J., *et al.* (2016) Synergistic Enhancement of Thermal Conductivity for Expanded Graphite and Carbon Fiber in Paraffin/EVA Form-Stable Phase Change Materials. *Solar Energy*, **127**, 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.01.011>
- [57] Fu, Y., He, Z., Mo, D. and Lu, S. (2014) Thermal Conductivity Enhancement of Epoxy Adhesive Using Graphene Sheets as Additives. *International Journal of Thermal Sciences*, **86**, 276-283. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.07.011>
- [58] Mehrali, M., Latibari, S.T., Mehrali, M., Indra Mahlia, T.M., Cornelis Metselaar, H.S., Naghavi, M.S., *et al.* (2013) Preparation and Characterization of Palmitic Acid/Graphene Nanoplatelets Composite with Remarkable Thermal Conductivity as a Novel Shape-Stabilized Phase Change Material. *Applied Thermal Engineering*, **61**, 633-640. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.08.035>
- [59] Zhu, H., Gu, M., Dai, X., Feng, S., Yang, T., Fan, Y., *et al.* (2024) Mechanically Strong, Healable, and Recyclable Supramolecular Solid-Solid Phase Change Materials with High Thermal Conductivity for Thermal Energy Storage. *Chemical Engineering Journal*, **494**, Article 153235. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153235>
- [60] Cai, W., Yang, W., Jiang, Z., He, F., Zhang, K., He, R., *et al.* (2019) Numerical and Experimental Study of Paraffin/Expanded Graphite Phase Change Materials with an Anisotropic Model. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **194**, 111-120. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.006>
- [61] Zhang, Y., Li, W., Huang, J., Cao, M. and Du, G. (2020) Expanded Graphite/Paraffin/Silicone Rubber as High Temperature Form-Stabilized Phase Change Materials for Thermal Energy Storage and Thermal Interface Materials. *Materials*,

- 13, Article 894. <https://doi.org/10.3390/ma13040894>
- [62] Cai, Z., Liu, J., Zhou, Y., Dai, L., Wang, H., Liao, C., *et al.* (2021) Flexible Phase Change Materials with Enhanced Tensile Strength, Thermal Conductivity and Photo-Thermal Performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **219**, Article 110728. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110728>
- [63] Xu, T., Chen, Q., Huang, G., Zhang, Z., Gao, X. and Lu, S. (2016) Preparation and Thermal Energy Storage Properties of D-Mannitol/Expanded Graphite Composite Phase Change Material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **155**, 141-146. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.06.003>
- [64] Rathore, P.K.S. and Shukla, S.K. (2021) Improvement in Thermal Properties of PCM/Expanded Vermiculite/Expanded Graphite Shape Stabilized Composite PCM for Building Energy Applications. *Renewable Energy*, **176**, 295-304. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.068>
- [65] Jiang, Z., Ouyang, T., Yang, Y., Chen, L., Fan, X., Chen, Y., *et al.* (2018) Thermal Conductivity Enhancement of Phase Change Materials with Form-Stable Carbon Bonded Carbon Fiber Network. *Materials & Design*, **143**, 177-184. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.01.052>
- [66] Al Ghossein, R.M., Hossain, M.S. and Khodadadi, J.M. (2017) Experimental Determination of Temperature-Dependent Thermal Conductivity of Solid Eicosane-Based Silver Nanostructure-Enhanced Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **107**, 697-711. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.059>
- [67] Ma, C., Zhang, Y., Chen, X., Song, X. and Tang, K. (2020) Experimental Study of an Enhanced Phase Change Material of Paraffin/Expanded Graphite/Nano-Metal Particles for a Personal Cooling System. *Materials*, **13**, Article 980. <https://doi.org/10.3390/ma13040980>
- [68] Zheng, R., Zhou, H., Li, C. and Li, J. (2024) Synergistic Phase Change and Heat Conduction of Low Melting-Point Alloy Microparticle Additives in Expanded Graphite Shape-Stabilized Organic Phase Change Materials. *Chemical Engineering Journal*, **482**, Article 149009. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2024.149009>
- [69] Şahan, N., Fois, M. and Paksoy, H. (2015) Improving Thermal Conductivity Phase Change Materials—A Study of Paraffin Nanomagnetite Composites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **137**, 61-67. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.01.027>
- [70] Babapoor, A. and Karimi, G. (2015) Thermal Properties Measurement and Heat Storage Analysis of Paraffinnanoparticles Composites Phase Change Material: Comparison and Optimization. *Applied Thermal Engineering*, **90**, 945-951. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.07.083>
- [71] Huang, Q., Wang, S., He, J., Xu, D., Abdou, S.N., Ibrahim, M.M., *et al.* (2024) Experimental Design of Paraffin/Methylated Melamine-Formaldehyde Microencapsulated Composite Phase Change Material and the Application in Battery Thermal Management System. *Journal of Materials Science & Technology*, **169**, 124-136. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.06.018>
- [72] Chen, J., Yang, D., Jiang, J., Ma, A. and Song, D. (2014) Research Progress of Phase Change Materials (PCMs) Embedded with Metal Foam (a Review). *Procedia Materials Science*, **4**, 389-394. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.579>
- [73] Xiao, X., Zhang, P. and Li, M. (2013) Preparation and Thermal Characterization of Paraffin/metal Foam Composite Phase Change Material. *Applied Energy*, **112**, 1357-1366. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.050>
- [74] Xiao, X., Zhang, P. and Li, M. (2014) Effective Thermal Conductivity of Open-Cell Metal Foams Impregnated with Pure Paraffin for Latent Heat Storage. *International Journal of Thermal Sciences*, **81**, 94-105. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.03.006>
- [75] Deng, Y., Li, J., Qian, T., Guan, W., Li, Y. and Yin, X. (2016) Thermal Conductivity Enhancement of Polyethylene Glycol/expanded Vermiculite Shape-Stabilized Composite Phase Change Materials with Silver Nanowire for Thermal Energy Storage. *Chemical Engineering Journal*, **295**, 427-435. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2016.03.068>
- [76] Reyes, A., Henriquez-Vargas, L., Rivera, J. and Sepúlveda, F. (2017) Theoretical and Experimental Study of Aluminum Foils and Paraffin Wax Mixtures as Thermal Energy Storage Material. *Renewable Energy*, **101**, 225-235. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.08.057>
- [77] Li, W., Wang, Y. and Kong, C. (2015) Experimental Study on Melting/Solidification and Thermal Conductivity Enhancement of Phase Change Material Inside a Sphere. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **68**, 276-282. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2015.09.004>
- [78] Su, D., Jia, Y., Alva, G., Tang, F. and Fang, G. (2016) Preparation and Thermal Properties of N-Octadecane/Stearic Acid Eutectic Mixtures with Hexagonal Boron Nitride as Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *Energy and Buildings*, **131**, 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.09.022>
- [79] Fang, X., Fan, L., Ding, Q., Yao, X., Wu, Y., Hou, J., *et al.* (2014) Thermal Energy Storage Performance of Paraffin-Based Composite Phase Change Materials Filled with Hexagonal Boron Nitride Nanosheets. *Energy Conversion and Management*, **80**, 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.01.016>

- [80] Motahar, S., Nikkam, N., Alemrajabi, A.A., Khodabandeh, R., Toprak, M.S. and Muhammed, M. (2014) A Novel Phase Change Material Containing Mesoporous Silica Nanoparticles for Thermal Storage: A Study on Thermal Conductivity and Viscosity. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **56**, 114-120.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.06.005>